

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ÜBER
ART UND MENGE DES RESIDUALMONOMERS
IN VERSCHIEDENEN ZAHNÄRZTLICHEN
METHAKRYLATEN

von
Hans Schlamp

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aus der Prothetischen Abteilung (Professor Dr. K. Fuhr)
der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kiefer-
krankheiten der Johannes Gutenberg Universität

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN ÜBER
ART UND MENGE DES RESIDUALMONOMERS
IN VERSCHIEDENEN ZAHNÄRZTLICHEN
METHAKRYLATEN

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde
der Hohen Medizinischen Fakultät Mainz

vorgelegt von

Hans Schlamp

aus

Valburg / Holland

Mainz 1972

Dekan: Prof. Dr. K. H. Bäßler
Referent: Prof. Dr. H. Marx
Korreferent: Prof. Dr. K Fuhr
Tag der mündl. Prüfung 25. 1. 73

Gesamtherstellung:



DITTERS BÜRODIENST

6501 HEIDESHEIM/RHEIN · AM KAPELLECHEN 1

TELEFON 0 6132 / 57 11



INHALTSVERZEICHNIS:

	Seite
A: Einleitung	3
B: Literatur	
I. Chemische Wirkung des Restmonomers	5
II. Einfluß des Monomers auf die mechanischen Eigenschaften	7
III. Problemstellung	8
C: Herstellung der Prüfkörper	10
I. PVS-H	10
II. KULZER 6271	11
III. PALADON 65	11
IV. PALADUR	12
D: Material und Methodik	13
I. Geräte und Chemikalien	14
II. Vorbereitung der Prüfkörper	15
III. Methoden der Analyse	15
1 a) Methode I: Analyse des in Wasser auslaugbaren Monomers	15
b) Bestimmung der Eichkurve	16
2 a) Methode II: Bestimmung des gesamten Monomers	18
b) Bestimmung der Eichkurve	19
3) Besondere Schwierigkeiten der Methode	19
E: Eigene Untersuchungen	22
I. Überprüfung der Methodik	22
1. Methode I	22
2. Methode II	22
II. Ergebnisse Methode I	22
III. Ergebnisse Methode II	24
IV. Ergebnisse aus Methode I und II	24
F: Diskussion	25
I. Besprechung der eigenen Ergebnisse	25
II. Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur	26
G: Zusammenfassung	28
H: Tabellenanhang	30
I: Literaturverzeichnis	45

A. EINLEITUNG

Die Methacrylate sind in der Zahnheilkunde verbreitete Kunststoffe. Sie finden Anwendung in allen Gebieten unseres Faches. Die hauptsächlich angewandte Verarbeitungsweise ist das "Naßverfahren". Hierbei wird ein bereits fertig polymerisiertes Pulver mit der monomeren Flüssigkeit angeteigt. Durch chemische Zusätze wie Aktivator und Katalysator, sowie durch Zuführung von Wärme wird die Polymerisation in Gang gesetzt. Dabei erfolgt keine vollständige Umsetzung des Monomers, sondern die gegenseitige Absättigung der wachsenden Molekülketten bewirkt die Abstopfung des Polymerisationsvorganges. Somit bleibt der Teil des Monomers, der nicht in den makromolekularen Verband einbezogen wird, im Kunststoff zurück. Dieser Anteil wird als Restmonomer, oder auch als Residualmonomer bezeichnet.

Dieses Restmonomer kann, wie später ausführlicher beschrieben wird, teilweise aus dem Kunststoff herausdiffundieren und kommt so in Kontakt mit der Schleimhaut. Der restliche Teil des Monomers bleibt im Kunststoff zurück. SMITH und BAINS (27) unterscheiden zwischen in Wasser auslaugbarem und nicht auslaugbarem Monomer. Das Erste wirkt auf die Schleimhaut ein und kann dort Schäden verursachen, das Zweite hat Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Methacrylate. REHBERG (21), STAFFORD und SMITH (28, 29).

Das Auftreten von Prothesenstomatopathien wird von einer Vielzahl von Autoren beschrieben. Die Symptome reichen dabei vom objektiv entzündlichen Befund bis hin zu subjektiven Beschwerden, wie Parästhesien und Zungenbrennen. Von GEIER (3), HENNICKE (6), LANGER (12, 13), MOHR (16), REITHER (22,23,24), STEUER (30) und WANNENMACHER (31) wird das Monomer als Mitursache der Stomatopathien angesehen. In der überwiegenden Zahl der Krankheitsfälle werden mechanische Faktoren, wie falsche Bißhöhe, falsche

Bißlage, ungünstig belasteter Zahnersatz und mangelnde Paßgenauigkeit als auslösende Faktoren betrachtet. HETESSY (7) lehnt das Monomer als Ursache ab, er sieht die mechanische Läsion kleiner Palatinaldrüsen als auslösenden Faktor an. KUCK (11) macht auch Farbzusätze verantwortlich. MARXKORS (14) verneint die toxische Wirkung von Monomer, meint aber, daß es als Hapten zur Allergisierung führen kann. JANKE (8) nimmt eine Empfindlichkeit gegenüber der Kettenlänge des Polymers an, weil in seiner Untersuchung die Symptome verschwanden, nachdem er besser polymerisierte Prothesen eingliederte. RITZE, RAUTMANN und BERGER (25) bemerken eine Besserung, wenn die Prothesenbasis mit Goldfolie überzogen wird. Die Folie gewährleistet eine bessere Wärmeabfuhr. Weitere Möglichkeiten als Ursache der Prothesenstomatitis gibt REITHER (22) an. Wenn keine mechanischen oder stofflichen Mängel an der Prothese festgestellt werden, sucht er nach endogenen Ursachen. Nach REITHER entstehen Erkrankungen, wenn der Protheseneinfluß größer ist, als die Toleranzbreite der Schleimhaut. Diese Toleranz kann eingeschränkt sein durch endokrine Störungen (Menopause), dispositionelle Momente, Stoffwechselerkrankungen und Bluterkrankungen.

Es soll Aufgabe dieser Arbeit sein, festzustellen, ob Monomer aus Prothesenkunststoff an Wasser abgegeben wird, wie der zeitliche Verlauf dieser Abgabe ist und wieviel Monomer pro Zeiteinheit abgeschieden wird. Weiterhin soll bestimmt werden, wieviel Monomer im Kunststoff zurückbleibt. Diese Untersuchungen werden bei je einem Vertreter der Kalt- und Warmplaste und bei 2 Kunststoffen, die nach dem Spritzgußverfahren hergestellt werden, durchgeführt. Vergleichend soll eruiert werden, wie sich Methacrylate, die nach dem Spritzgußverfahren hergestellt werden (PVS-H und KULZER 6271) im Bezug auf Monomergehalt und Abgabe, zu den bisher hauptsächlich gebrauchten Kunststoffen (PALADON 65 und PALADUR) verhalten. Dabei wird berechnet, in welcher Größenordnung Monomer pro Tag auf die Schleimhaut einwirkt.

B. LITERATUR

I. Chemische Wirkung des Restmonomers

Die toxische Wirkung des Monomers, im Tierversuch von HATTEMER (4) nachgewiesen, ist nach Ansicht anderer Autoren auch Ursache von Schleimhautveränderungen unter Prothesen. MOHR (16) ließ PALADON-Spezial-Monomers in drei Konzentrationen, unverdünnt, 1 : 100 und 1 : 10 000, während 4,5 Min. auf die Oberkieferschleimhaut von Meer-schweinchen einwirken. Bis zur Lösung 1 : 100 zeigte die am 5. Tag vorgenommene histologische Untersuchung deutliche Schäden, die vorwiegend in einem intrazellulären Ödem bestanden.

Obwohl toxische Erscheinungen beim Menschen nur in wenigen Fällen nachgewiesen werden konnten (GEIER, 3) so wird doch die Forderung nach möglichst vollständiger Beseitigung des Restmonomers gestellt. HENNICKE (6) empfiehlt die Nachpolymerisation. Einen weiteren Weg zeigen SMITH und BAINS (26), sie legen die Prothesen vier Stunden in 0,1 n KMnO_4 Lösung. Auch durch H_2O_2 kommt es zur Freisetzung von O_2 und zur Zerstörung des Restmonomers. Braunstein lagert sich dann auf der Prothese ab. Die Stärke des Braunsteinbelages kann so als Maß für den Polymerisationsgrad gelten, wie KRATZENBERG (10) zeigt.

PASSOW (18) schlägt einen anderen Weg zur Vermeidung des Restmonomers vor: Er löst ca. 3 % Polyvinyläther im Monomeren. Das Restmonomer, das nach einer normalen Polymerisation noch vorhanden wäre, wird durch Verlängerung der Kochzeit um eine Stunde gebunden. Das freie Monomer wird durch die polymerisierbare Vinylgruppe des zugegebenen Äthers gebunden und damit polymerisiert. PASSOW nennt den Zusatz ELASTOPAL.

Die eleganteste Lösung ist freilich diese, eine Polymerisationsart zu wählen, die einen möglichst geringen Anteil an Restmonomer ergibt. Die Langzeit-Tieftemperatur-Polymerisation im Wasserbad scheint die Methode der Wahl.

Die toxische Wirkung eines Stoffes ist von der Dosierung abhängig. MARXKORS (14) hat bei PALADON einen Restmonomergehalt von 1,02 - 1,25 % festgestellt. Das Mischungsverhältnis Pulver-Flüssigkeit beträgt 3 : 1 und 3 : 2. Als Polymerisationsart wählt er Druckpolymerisation. Heißluft-Langzeitpolymerisation (Memmertofen) und die Langzeitpolymerisation im Wasserbad. Von der Annahme ausgehend, daß während zweier Jahre 1 % Monomeres abgegeben wird, wirken nach MARXKORS während eines Tages 0,000001 g pro cm^2 Gaumenschleimhaut. MARXKORS schließt eine toxische Wirkung aus.

Auch AXELSSON und NYQUIST (1) messen bei einer Tragedauer der Prothesen von 3 Jahren eine max. Monomerabgabe von 2,3 %. Der Ausgangswert der Prothese ist, im Gegensatz zu den jetzt untersuchten Warmplasten, mit 3,5 % sehr hoch. Die Menge des täglich einwirkenden Monomers liegt bei diesen Versuchen in derselben Größenordnung wie MARXKORS sie angibt.

SMITH und BAINS (27) unterscheiden zwischen in Wasser auslaugbarem Monomer und solchem, das nicht ausgelaugt wird. Davon ausgehend untersucht HENKEL (5) Piacryl D, Supracryl, Optodont und Paladon und findet während 3 Monate eine Abgabe von 0,015; 0,0056; 0,0071 und 0,0077 % Monomeres. Deutlich niedrigere Werte als von MARXKORS und AXELSSON angegeben werden. BLÜMLER (2) analysiert Piacryl IM auf gleiche Weise und ermittelt eine Monomerabgabe von 0,86 %.

Zur Klärung der Theorie hat ZACHRIAS (32) folgenden Beitrag geliefert:

"Verfolgt man in einer niedermolekularen Flüssigkeit die Lageveränderung eines Moleküls durch Platzwechsel, so wird es sich im statistischen Mittel im Laufe der Zeit schließlich beliebig weit vom Ausgangspunkt entfernen. Es kann frei diffundieren. Ein kettengebundener Rest,

ein Grundmolekül, kann dies nicht, sondern es kann nur innerhalb eines begrenzten Raumes diffundieren, der ihm infolge seiner Bindung innerhalb der Kette mehr oder weniger begrenzt vorgeschrieben ist. So liegt statt der freien Diffusion hier eine gebundene Diffusion vor, Ist eine Prothese zum Beispiel zu wenig polymerisiert bzw. zuviel Lösungsmittel vorhanden, so können diese Monomeren aufgrund dieses Platzwechsels und der freien Diffusion im Laufe von Monaten und Jahren das Polymerisat durchwandern und an die freie Oberfläche gelangen".

Dispersionskräfte, Dipolmomente und andere intramolekularen Kräfte halten einen Teil des Monomers im Kunststoff zurück. Eine restlose Abscheidung der Teilchen ist dadurch nicht möglich.

II. Einfluß des Monomers auf die mechanischen Eigenschaften

Die vollständige Beseitigung des Restmonomers ist bei den in der Dentalindustrie üblichen Polymerisationsarten noch nicht möglich. Auf die Frage, ob ein vollständig monomerfreies Methacrylat notwendig oder gar wünschenswert ist, soll später eingegangen werden.

HENNICKE (6) sagt zum Problem der Polymerisation:

"Unter Polymerisation hat man Kettenbildungen zu verstehen, die theoretisch solange fortschreiten, bis kein Monomer mehr vorhanden ist. Praktisch wird aber durch Unterkühlung u.ä. Einflüsse gegenseitige Absättigung wachsender Molekülketten herbeigeführt, der Polymerisationsvorgang abgebremst und damit der mögliche Monomerumsatz beinahe vollständig verhindert."

REHAK (20) erklärt 1958 die Prothesenbrüche, die nach 4 - 6 Monaten Tragedauer auftreten, mit dem Verschwinden

des Restmonomeren aus dem Werkstück. Er kommt zu der Ansicht,

"... daß am Anfang das Restmonomer der Prothese eine erhöhte Elastizität verleiht".

Experimentell wird diese Ansicht von REHBERG (21) gestützt. Er stellt Proben aus Optodont her. Nach der Trockenpolymerisation enthalten seine Prüfkörper 2,8 % Monomer. Nach 7 Wochen Lagerung in Wasser nur noch 1 %. Die Biegefestigkeit dieser Proben beträgt 1.110 kg/cm^2 vor der Lagerung in Wasser und 863 kg/cm^2 danach. Diese große Abnahme des Monomergehaltes ergibt einen Kunststoff, der in seinen Eigenschaften nicht gleichmäßig ist.

PASSOW (19) gibt eine Erklärung für dieses Phänomen:

"Am Anfang verleiht das Restmonomer der Prothese eine erhöhte Elastizität, es hat die Funktion eines Löse-mittelrestes in Lacken, welcher den Lacken noch eine gewisse Geschmeidigkeit verleiht. Nach 4 - 6 Monaten ist dann das Restmonomer aus der getragenen Prothese verschwunden, und die erhöhte Bruchgefahr setzt ein".

Außerdem kommt es nach PASSOW dann zu Verspannungen in der Prothese und zur Bildung feiner Haarrisse. Die Prothese verflacht, der Randschluß wird schlechter, daraus resultiert auch noch eine stärkere Belastung und die Prothese bricht.

III. Problemstellung

In den vorigen Abschnitten wird gezeigt, wie das Restmonomer biologisch auf die Schleimhaut wirkt und welchen Einfluß es auf die mechanischen Eigenschaften des Kunststoffes hat.

In den folgenden Untersuchungen soll geklärt werden, welcher Monomeranteil von den untersuchten Kunststoffen an Wasser abgegeben wird. Dieser Anteil ist von Interesse, weil nur der auslaugbare Monomeranteil auf die Schleimhaut wirkt. Weiterhin wird bestimmt, wieviel Monomer pro Zeiteinheit abgegeben wird, um zu erfahren, wie groß die Monomermenge ist, die pro Zeiteinheit biologisch wirksam werden kann.

Das nicht auslaugbare, also im Werkstoff verbleibende Monomer, hat Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes, darum wird es auch berechnet. Spritzgußkunststoffe werden in die Untersuchung einbezogen, weil beim Erwärmen das Material teilweise depolymerisiert wird, somit wird Monomer frei. Es soll geprüft werden, wie hoch dieser Anteil im Vergleich zu dem untersuchten Kalt- und Warmplast ist.

C. HERSTELLUNG DER PRÜFKÖRPER

Es werden je 5 Prüfkörper der unten aufgeführten Materialien angefertigt. Von jedem Prüfkörper werden 2 Proben abgetrennt, von der die Einen nach Methode I, die Anderen nach Methode II analysiert werden.

- I. PVS-H ist eine Weiterentwicklung des schon länger bekannten PVS der Firma POLYAPRESS. Es kommt in Aluminiumkartuschen mit 20, 24 oder 30 g in den Handel. Gespritzt wurde aus 20 g Kartuschen mit dem neuesten Polyapress-Gerät der gleichnamigen Firma (in Freiburg). Im Gegensatz zu früheren Geräten ist hier eine genaue Einhaltung der Arbeitstemperatur auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ gewährleistet. Da dieses Gerät der Mainzer Universität nicht zur Verfügung steht, werden die Prüfkörper im Ausbildungszentrum der Firma Polyapress hergestellt.

Die Maße der Spritzlinge betragen 70 x 50 x 2 mm. Dazu wird eine polierte Stahlplatte mit diesen Abmessungen in Spezialhartgips Wipo-Granit als Modell eingebettet. Wegen des hohen Spritzdruckes ist ein Spezialhartgips zum Einbetten erforderlich. Die Verwendung von in Abmessungen und Konstruktion besonders für das Spritzgußsystem konstruierten Küvetten ist unerlässlich. Wegen der Prüfkörperschablone aus Stahl wäre ein Ausbrühen an sich nicht erforderlich. Um der Verarbeitungsvorschrift des Isoliermittels genüge zu tun, wird jedoch das Ausbrühen simuliert. Auf dem handwarm abgekühlten Gips wird eine dünne Schicht Polyapress-Isoliermittel aufgetragen. Eine Isolierung auf Alginatbasis kann nicht empfohlen werden, weil der hohe Spritzdruck den Isolierfilm abhebt. Die weiteren Spritzdaten sind wie folgt festgesetzt:

Küvettentemperatur	:	Zimmertemperatur
Vorwärmzeit	:	15 Minuten
Druck	:	10,2 Atü
Temperatur	:	250 $^{\circ}\text{C}$
Nachdruck	:	45 Sekunden
Ausgebettet wird aus der handwarmen Küvette.		

II. KULZER 6271 ist ein speziell für die Spritztechnik entwickelter Prothesenkunststoff. Er befindet sich im fortgeschrittenen Stadium der Erprobung. Einige Labors werden damit schon vom Herstellerwerk, KULZER & Co. GmbH, beliefert. Auch diese Prüfkörper werden in der Herstellerfirma angefertigt. Es wird mit dem Protomat der Firma DREWE in Unna verarbeitet. Dieses Gerät arbeitet nicht mit Kartuschen. Das Granulat wird in den Massezylinder eingefüllt, der so groß bemessen ist, daß mehrere Gußstücke nacheinander gespritzt werden können. Wegen des niedrigeren Spritzdruckes wird hier mit Moldanohartgips eingebettet. Die weitere Herstellung der Spritzformen erfolgt wie unter 1. angegeben. Es wird 2 x mit Isoliermittel auf Alginatbasis isoliert. Sobald die Arbeitstemperatur erreicht ist, wird der erste Teil des Materials verworfen. Erst danach kann der eigentliche Prüfkörper mit folgenden Spritzdaten hergestellt werden:

Küvette im Heißluftschrank auf 100 ° C vorgewärmt.	
Vorwärmzeit	: 30 Minuten
Druck	: 5 Atü
Temperatur	: 210 ° C
Nachdruck	: 20 Sekunden

Nachdem die Küvette handwarm abgekühlt ist, wird eingebettet.

III. PALADON 65. Dieser weit verbreitete Kunststoff wurde als typischer Vertreter eines Warmpolymerisates zum Vergleich gewählt. Die Abmessungen der Proben entsprechen den vorher genannten. Eingebettet wird in Moldano-Hartgips. Der handwarme Gips wird zweimal mit Wilde-Alginat-Isolierlösung isoliert. Pulver und Flüssigkeit werden im Verhältnis 3 : 1 angemischt. Quellzeit 10 Minuten. Sodann wird die Küvette 10 Minuten mit 3.000 kp belastet und möglichst schnell in den Bügel gespannt. Polymerisiert wird im Wasserbad mit dem

Praxipol-Gerät. Anheizzeit auf 70°C während 90 Minuten. 70°C für 5 Stunden belassen, danach während 45 Minuten auf 100°C erwärmen und 30 Minuten kochen lassen. Alsdann Gerät ausschalten und abkühlen lassen.

- IV. PALADUR als Vertreter der Kaltplaste wird wegen bekannt hoher Monomeranteile bei dieser Stoffart in die Untersuchung einbezogen. Zur Herstellung der Prüfkörper wird der Kunststoffbrei in eine mit Wilde-Alginat-Isolierlösung isolierte Gipsform von o.a. Abmessungen eingegeben.

Mischungsverhältnis-Pulver: Flüssigkeit - 5 : 3

Anmischzeit: 30 Sekunden

Auspolymerisation unter atm. Bedingungen. Auf Verwendung eines Drucktopfes wird verzichtet, da die Überdruckpolymerisation nach MAZOURI (15) bei PALADUR keinen Einfluß auf den Restmonomergehalt hat.

D. MATERIAL UND METHODIK

I. Geräte und Chemikalien

Apparate (siehe Abbildung 1)

Standkolben 250 ml mit NS 29 plus Stopfen

Destillieraufsatz

Reduzierstück

Thermometer

Destillieraufsatz nach CLAISEN, Mantellänge 40 cm

Destilliervorstoß m. NS

Meßzylinder, Graduierung 0,1 ml

Diverse Pipetten, Voll- und Meßpipetten,

kleinste Graduierung 0,01 ml

Bürettenständer

Bürette mit 0,05 ml Graduierung

Erlenmeyerkolben 50 ml

Klammern um Schliffe abzudichten

Schüttelapparat

Siedesteinchen

"Heizpilz", Stative, Klammern, diverse Schläuche

Chemikalien

Kaliumpermanganat 0,01 n

Perjodsäure 20 %

Schwefelsäure 40 %

Eisessig

Oxalsäure 0,01 n

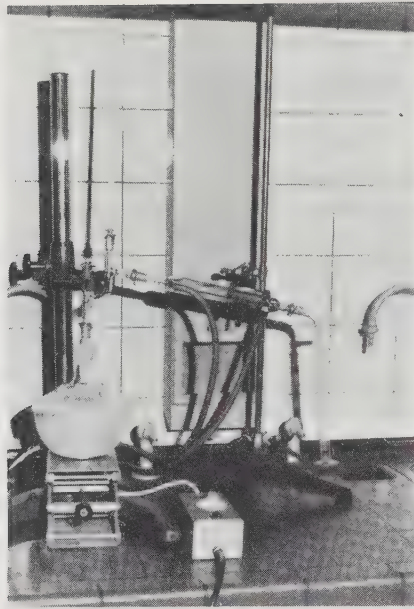


Abb. 1

Versuchsanordnung zum abdestillieren des Monomers
nach Methode II. (Bestimmung des gesamten Monomers)

Durch die Verwendung des "Heizpilzes" mit Thermostat
kann die Destilliergeschwindigkeit genau eingehalten
werden.

II. Vorbereitung der Prüfkörper

Alle Prüfkörper werden erst 24 Stunden nach der Herstellung der Analyse zugeführt. Um jede Wärmeentwicklung zu vermeiden wird auf eine Politur verzichtet. Die Prüfkörper werden mit dem Seitenschneider zerkleinert und in Proben von je 1,000 g abgewogen. Man sucht von den abgetrennten Teilen eines aus, das dem vorgegebenen Gewicht sehr nahe kommt. Sodann wird durch Zugabe einiger winziger Kunststoffstückchen das Gewicht von 1,000 genau ausgewogen. Da das Gewicht in die Formel, die zur Ausrechnung der Analysen dient einbezogen wird, ist es einfacher eine genaue Wägung vorzunehmen, als später immer mit vierstelligen Zahlen zu rechnen.

III. Methoden der Analyse

- 1 a) Methode I: Analyse des in Wasser auslaugbaren Monomers.

Zur Anwendung kommt ein von HENKEL (5) modifiziertes Verfahren nach NOGARE, PERKINS und HALE.

Diese Methode wird gewählt, weil sie den Verhältnissen im Munde von prothesentragenden Patienten am nächsten kommt. Die 1,000 g schweren Proben werden in 250 ml Standkolben eingelegt, mit 100 ml Aqua dest. übergossen, verschlossen und bei 37 ° C gelagert. Am 3. Tag wird das Wasser in einen Kolben abgegossen, sofort analysiert oder gut verschlossen aufbewahrt. Die Probe wird mit neuem Aqua dest. übergossen, um das höchste Sättigungsgefälle wieder herzustellen. Die gesamten 100 ml Titrationsflüssigkeit werden mit 10 ml 0,01 n Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und ca. 1 Minute geschüttelt. Anschließend werden 10 ml 0,01 n Oxalsäure und 5 ml 40 %-ige Schwefelsäure zugegeben. Beim Abmessen dieser Volumina empfiehlt sich die Verwendung von Vollpipetten. Die per-

manganatfarbene Lösung wird über der Bunsenflamme auf $70 - 80^{\circ} \text{C}$ erhitzt, dabei entfärbt sie sich. Anschließend wird mit $0,01 \text{ n}$ Kaliumpermanganatlösung bis zum Umschlagspunkt zurücktitriert. Der Verbrauch an Permanganat ist ein Maß für den Monomergehalt im abgegossenen Wasser. Vorher ist ein Blindwert für die Reagentien und Lösungsmittel zu bestimmen, der vom Titrationswert abzuziehen ist. Nach dem Ansatz neuer Reagentien ist der Blindwert erneut zu bestimmen. Auf diese Weise werden die Proben fortlaufend jeden 3. Tag analysiert, bis der Titrationswert dreimal hintereinander dem Blindwert entspricht.

b) Bestimmung der Eichkurve: (Schaubild 1)

In einem 250 ml Meßkolben werden $1,000 \text{ g}$ Monomer und 250 ml Eisessig-Wasserlösung $1 : 1$ eingefüllt. Ein ml enthält 4 mg Monomer. Es werden $0,4$; $0,8$; $1,2$ und $1,6 \text{ mg MM}$, wie unter a) angegeben vorbereitet, jeweils fünfmal titriert, die Mittelwerte bestimmt und daraus die Steigung der Eichkurve ermittelt.

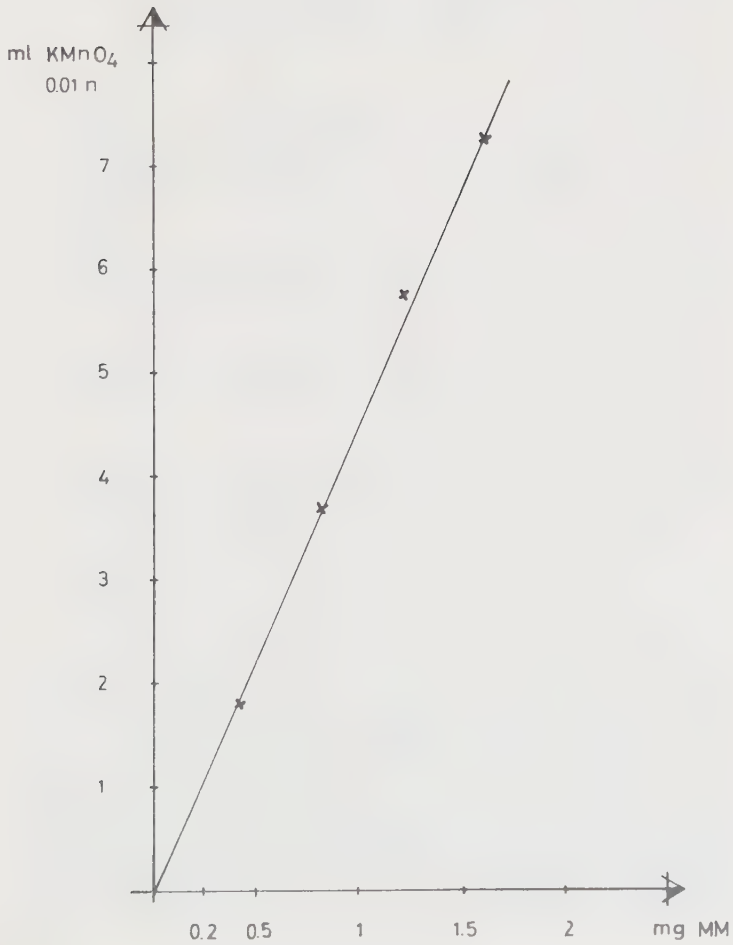
Tabelle 1:

Werte der Eichkurve:

Probe	Mittelwert KMnO_4 -Verbrauch- Blindwert	Standartabweichung
$0,4 \text{ mg MM}$	$1,98 \text{ ml}$	$0,158$
$0,8 \text{ mg MM}$	$3,74 \text{ ml}$	$0,202$
$1,2 \text{ mg MM}$	$5,77 \text{ ml}$	$0,118$
$1,6 \text{ mg MM}$	$7,32 \text{ ml}$	$0,444$

Somit entspricht $1 \text{ ml } 0,01 \text{ n}$ Kaliumpermanganatlösung $0,223 \text{ mg MM}$.

SCHAUBILD 1
Eichkurve Meth. I



Die Abgabe pro Zeiteinheit läßt sich wie folgt berechnen:

$$\text{Gew. \% MM} = \frac{(\text{ml KMnO}_4 - \text{Blindwert}) \times 0,223 \times 100}{\text{Gew. Probe in mg}}$$

- 2 a) Methode II: Bestimmung des gesamten Monomers,
Das angewandte Verfahren lehnt sich eng an die
von NOGARE, PERKINS und HALE (17) angegebene
Methode an.

Die Herstellung der Prüfkörper erfolgt wie bei Methode I. Sie werden in einen 250 ml Standkolben mit 40 ml Eisessig versetzt und verschlossen. In einem Schüttelapparat werden sie 2 Tage belassen, bis sich die Proben aufgelöst haben. Man versetze sie dann tropfenweise unter ständigem Umrühren mit 25 ml Aqua dest. Das Polymere fällt in weißen Schlieren aus. Dann verbindet man den Kolben mit der Destillationsanlage und destilliert 20 - 25 ml mit einer Destillationsgeschwindigkeit von 2 - 4 ml/Min. ab. Um Verdampfungsverluste zu vermeiden werden alle Schliffe mit Fett abgedichtet und mit Klammern dauernd unter Druck gehalten. Der Meßzylinder in dem das Destillat aufgefangen wird, wird mit Eis gekühlt. Die Flüssigkeit wird sofort weiter verarbeitet oder verschlossen aufbewahrt. Von dem Destillat werden mit Vollpipetten in 5 Erlenmeyerkolben 50 ml je 1 ml pipettiert. Jede Probe wird mit 5 ml, 40 %-ige H₂SO₄ und 1 ml 20 %-ige Perjodsäure versetzt. Die Perjodsäure wird täglich neu angesetzt. Die Proben werden mit 0,01 n KMnO₄-Lösung bis zum Umschlagpunkt titriert. Der KMnO₄-Verbrauch ist ein Maß für den Monomergehalt. Von den Titrationswerten ist jeweils der Blindwert abzuziehen.

b) Bestimmung der Eichkurve: (Schaubild 2)

Proben mit 1, 2, 3, 4 und 5 mg MM-Gehalt werden fünfmal titriert und die Mittelwerte errechnet um so die Steigung zu erhalten.

Tabelle 2:

Werte der Eichkurve:

Probe	Mittelwert KMnO ₄ -Verbrauch- Blindwert	Standartabweichung
1 mg MM	4,14 ml	0,234
2 mg MM	8,30 ml	0,277
3 mg MM	12,48 ml	0,532
4 mg MM	16,85 ml	0,486
5 mg MM	21,22 ml	0,507

Somit entspricht 1 ml 0,01 n KMnO₄-Lösung 0,238 MM
Die Gesamtmenge läßt sich wie folgt berechnen:

$$\text{Gew. \% MM} = \frac{(\text{ml KMnO}_4\text{-Blindwert}) \times A \times \frac{B}{C} \times 10}{\text{mg Probe}}$$

A = Faktor aus Eichkurve: 0,238

B = ml aufgefangenes Destillat

C = ml titrierte Probe = 1 ml

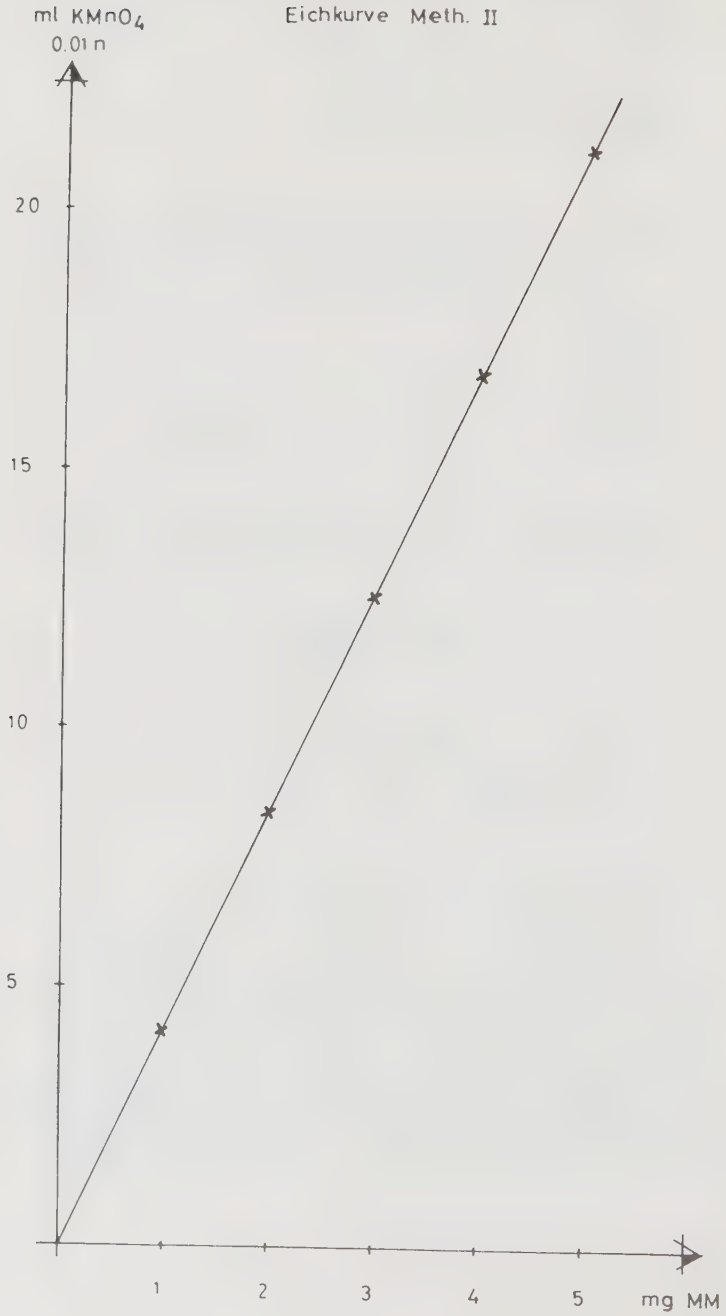
3. Besondere Schwierigkeiten der Methode:

Der Umschlagspunkt der Titration ist erreicht, wenn der erste KMnO₄-farbene Schimmer für 1 Minute bestehen bleibt. Um diesen Umschlagspunkt sicher zu erkennen bedarf es einiger Versuche.

Es hat sich als günstig erwiesen, den Gehalt an Monomer in den analysierten Flüssigkeiten unter 1 mg zu halten. Bei steigendem Monomergehalt ist der Umschlagspunkt immer schwieriger zu erkennen.

SCHAUBILD 2

Eichkurve Meth. II



Bei Methode I braucht diese Tatsache nicht berücksichtigt zu werden, da die in 3 Tagen abgegebene Menge ohnehin sehr niedrig liegt.

Bei Methode II wurde jeweils nur 1 ml des aufgefangenen Destillats zur Analyse verwendet um o.a. Bedingung zu erfüllen.

Bei der Auflösung der Prüfkörper zeigt sich, daß PVS-H und KULZER 6271 schon nach 6 - 8 Stunden vollständig gelöst sind. Wohl ein Zeichen dafür, daß diese Stoffe wenig oder garnicht vernetzt sind. Bei PALADUR und PALADON 65 zeigt sich auch nach 2 Tagen noch eine gallertartige, rosafarbene Masse.

Nach der Destillation bleibt vom ausgefällten Polymer eine farblose elastische Masse zurück.

Der Methylester der Methacrylsäure siedet bei $100,3^{\circ}\text{C}$. Mit Wasser bildet sich ein azeotropes Gemisch, das bereits bei 83°C siedet. Zu erwarten ist, daß man dieses Gemisch bei der angegebenen Temperatur überdestillieren kann. Ein Temperaturanstieg auf 100°C wäre dann das Zeichen, daß das Monomere vollständig abdestilliert ist.

Es zeigt sich jedoch, daß die in den Proben enthaltene Monomermenge sehr gering ist. So kann auch bei vorsichtiger Wärmeführung eine Temperatur von 83°C nicht gehalten werden, sondern die Destillationstemperatur beträgt 100°C . Wie aus Schaubild 3 zu ersehen, hat diese Beobachtung keinen Einfluß auf die Ergebnisse.

E. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

I. Überprüfung der Methodik:

1. Methode 1:

Nach einigen Vorversuchen, um die ungefähre Größenordnung der MM-Abgabe zu ermitteln, werden bekannte Mengen nach Methode I analysiert. Die Abweichungen liegen bei $\pm 5\%$.

2. Methode II:

Zur Überprüfung der Destillationsanlage werden jeweils 5 und 10 mg MM zu 40 ml Eisessig und 25 ml Wasser zugegeben und nach o.a. Bedingungen abdestilliert. Dabei werden 15, 20 und 25 ml Destillat aufgefangen. Es zeigt sich, daß eine Destillatmenge von 20 - 25 ml die besten Ergebnisse ergibt.
(Schaubild 3)

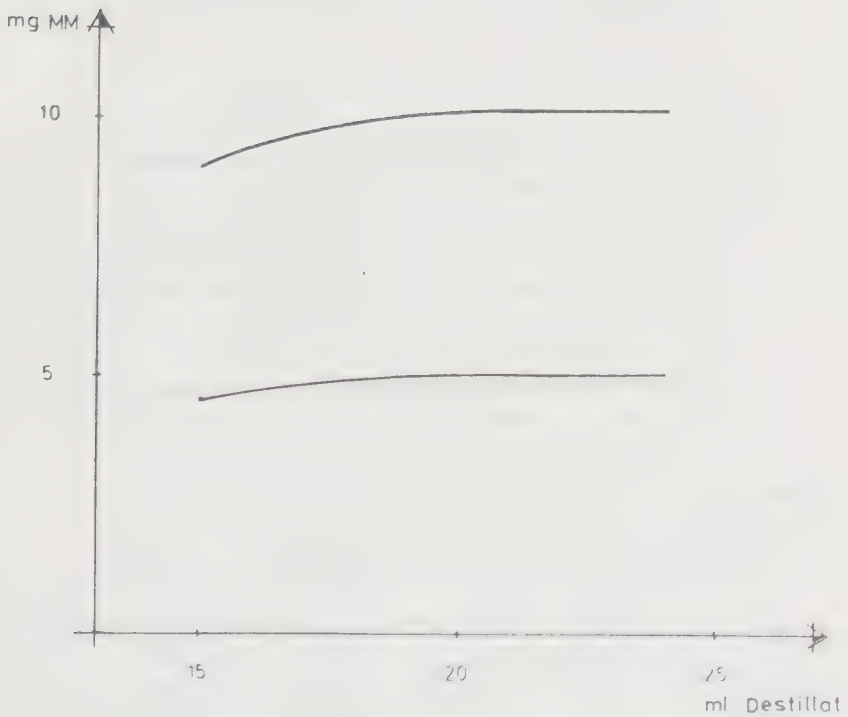
II. Ergebnisse Methode I

Es werden 4 x 5 Prüfkörper untersucht und dabei ca. 450 Analysen durchgeführt (ohne Vorversuche).

PVS-H, PALADUR und KULZER 6271 zeigen ein Maximum der Monomerabgabe am ersten Analysentag. Alle Prüfkörper von PALADON 65 zeigen erst am 2. Analysentag die höchste MM-Abgabe. Es wird festgestellt, daß die MM-Abgabe nicht kontinuierlich abnimmt, sondern die Kurven weisen weitere Maxima auf (siehe Schaubilder 4 - 11). Generell kann gesagt werden, daß die MM-Abgabe während der ersten 15 - 20 Tage schnell auf einen ersten Tiefwert fällt, um dann wieder leicht anzusteigen. Bei KULZER 6271 und bei PALADUR vermindert sich die Abgabe in diesem Zeitraum etwa um den Faktor 7, die Abgabe von PALADON 65 und PVS-H fällt weniger steil ab. Dabei ist zu beachten, daß die Ausgangswerte von KULZER 6271 und PALADUR die höchsten sind. Alle Prüfkörper zeigen eine nicht geradlinig verlaufende, abfallende Monomerabgabe. Bei Probe 2 von PALADON 65 reicht die Abgabe nur bis

SCHAUBILD 3

Wiedergewinnung von MM in Abhängigkeit
von der Menge des aufgefangenen Destillats



zum 36. Tag. Bei Probe 4 und 5 von PALADUR kann auch am 69. Tag noch Monomeres nachgewiesen werden. Die Werte sind in den Tabellen 6 - 9 niedergelegt.

III. Ergebnisse Methode II

Es werden 4 x 5 Prüfkörper untersucht und dabei 100 Analysen durchgeführt (ohne Vorversuche).

Die Mittelwerte des Gesamtmonomergehaltes liegen bei PALADON 65 unter 1 %, wobei das PVS-H mit 0,3066 % im Mittel den geringsten Anteil aufweist.

PALADUR enthält erwartungsgemäß etwa den 10-fachen Monomeranteil, nämlich 5,116 % im Mittel.

(siehe Tabelle 5)

IV. Ergebnisse aus Methode I und Methode II

Nach 50 - 70 Tagen kann keine Monomerabgabe mehr nachgewiesen werden, d.h. sie liegt unter 0,001 % /3 Tage. Die bis dahin abgegebene Menge ist nach Verlauf der Schaubilder 4 - 7 die überwiegende Menge. Die Abnahme des Monomergehaltes um nur $\pm 0,05$ % bei den untersuchten Proben liegt deutlich unten den von anderen Autoren (s.o.) angegebenen Werten. In Tabelle 10 sind die verbleibenden Residualmonomeranteile nach Wasserlagerung vollständig zusammengestellt.

TABELLE 10

Verbleibender Anteil an Residualmonomer in Gew. % nach Wasserlagerung:

	Prüf- körper 1	Prüf- körper 2	Prüf- körper 3	Prüf- körper 4	Prüf- körper 5
PVS-H	0,310	0,292	0,256	0,229	0,270
KULZER					
6271	0,405	1,002	0,759	0,601	0,512
PALADUR	4,307	5,241	5,006	4,937	4,436
PALADON 65	0,615	0,456	0,489	0,549	0,536

F. DISKUSSION

I. Besprechung der eigenen Ergebnisse

Übereinstimmend mit den Ergebnissen von SMITH und BAINS (27) zeigt sich, daß der Monomergehalt eines Kunststoffes auf Polymethacrylsäuremethylesterbasis in zwei Teile zerfällt: Einen in Wasser extrahierbaren Anteil und einen solchen, der nicht durch Wasser extrahierbar ist. Dieser Anteil wird durch Dipolmomente, Dispersionskräfte und andere intramolekulare Kräfte im Kraftfeld der Makromoleküle zurückgehalten.

Der über einen Zeitraum von bis zu 69 Tagen abgegebene Monomeranteil liegt bei PALADON 65 im Mittel unter 0,06 %. Mit 0,03, 0,04 und 0,05 % Monomerabgabe bleiben die Prüfkörper von PALADON 65 im gleichen Bereich. Die Standartabweichung von KULZER 6271 ist jedoch um eine 10er Potenz höher als bei PVS-H und PALADON. Die Standartabweichungen der beiden letztgenannten Kunststoffe zeigen, daß alle Prüfkörper, die sowohl nach Methode I als auch nach Methode II untersucht wurden, die größte Streuung aufweisen. Die Gleichmäßigkeit der Prüfkörper ist beim Spritzgußgerät der Firma POLYAPRESS nicht wesentlich höher, als die der im konventionellen Verfahren hergestellten von PALADON 65.

Die etwas höheren Standartabweichungen, die sich bei KULZER 6271 ergeben, lassen sich durch das Herstellungsverfahren mit dem Protomat erklären. Dadurch, daß sich Granulat für mehrere Gußstücke im Massezylinder befindet, ergibt sich eine unterschiedlich lange Verweildauer des Kunststoffes im erwärmten Zylinder und dadurch wiederum eine vermehrte Depolymerisation des Kunststoffanteiles, der am längsten im auf 210 ° C erwärmten Heizzylinder verbleibt. Elektronische Temperaturregelung und Kartuschensystem beim Polyapressgerät zeigen hier deutliche Vorteile.

Die Firma Drewe-Dentamid hat wohl aus diesem Grunde inzwischen eine neue Modell-Spritzguß-Einheit entwickelt, den Typ PROTOMAT VP/D, die auch mit elektronischer Temperaturregelung arbeitet. Mit dieser Einheit kann auch Kunststoff in Kartuschen verarbeitet werden.

- II. Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur
JANKE (9) gab 1962 an, daß das Ausgangsprodukt der Spritzgußstoffe bereits ca. 0,6 % Monomeres enthält. Durch die Plastifizierung beim Erwärmen steigt Anteil am Gesamtmonomer auf 1,36 % an.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Spritzgußkunststoffen kann ein so hoher Monomeranteil nicht nachgewiesen werden. Der thermische Abbau dieser neuen Acrylate ist offensichtlich wesentlich geringer, als in den von JANKE (9) untersuchten Prothesenmaterialien. Die Frage des Restmonomergehaltes ist also kein Nachteil bei der Verwendung als Prothesenwerkstoff.

STEUER (30) meint, daß eine kurze Moleküllänge mit viel freiem Monomer vergesellschaftet sein müsse. Obwohl die Spritzkunststoffe ein geringeres Molekulargewicht haben, als nach Langzeitpolymerisation hergestelltes PALADON 65, ist es der Dentalindustrie anscheinend doch gelungen, den Monomeranteil auf den des PALADONS herunterzudrücken. Die Forderung von SMITH und BAINS (26), Prothesen durch mehrstündige Lagerung in einer 0,1 n KMnO_4 -Lösung von Monomer frei zu machen, dürfte sich damit erübrigen.

In Übereinstimmung mit HENKEL (5) und BLÜMLER (2) kann gezeigt werden, daß die Monomerabgabe so gering ist, daß eine toxische Schädigung unwahrscheinlich erscheint. Eine Berechnung der an einem Tage auf die Schleimhaut wirkenden Monomermenge sei hierzu erläuternd aufgeführt:

In den ersten 60 Tagen gebe die Probe 0,05 % MM ab. Bei einer 12 g schweren Prothese entspricht das 0,006 g/60 Tage. Gehen wir von der Voraussetzung aus, daß die Prothese 16 Stunden am Tag getragen wird, so wirken in 60 Tagen 0,0004 g MM auf die Schleimhaut ein. An einem Tag gibt der Kunststoff dann im Mittel $\pm 0,00007$ g ab. Verteilt auf 40 cm^2 Gaumenoberfläche ergibt dies eine Menge von $7 \times 10^{-5} \text{ g/Tag} \times \text{cm}^2$.

Nach etwa 60 - 70 Tage, je nach Probekörper, läßt sich die abgegebene Monomermenge nicht mehr messen. Man kann von der Annahme ausgehen, daß weniger als 0,0003 % pro Tag abgegeben werden. Unter o.a. Bedingung liegt die Monomerabgabe dann sicher unter $6 \times 10^{-7} \text{ g/Tag} \times \text{cm}^2$.

Der von REHBERG (21) ermittelte Wert von 20 % Monomerabgabe während 7-wöchiger Wasserlagerung der Proben, sowie der von AXELSSON und NYQUIST (1) angegebene Prozentsatz von max. 80 % Monomerverlust während einer 3-jährigen Tragedauer der Prothesen kann bei den hier analysierten Methacrylaten nicht festgestellt werden.

Es bliebe zu untersuchen, ob sich die geringe Monomerabgabe auch in einem Konstantbleiben der mechanischen Eigenschaften niederschlägt.

G. ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Arbeit wird der Restmonomergehalt von PALADUR, PALADON 65, KULZER 6271 und PVS-H ermittelt. Dabei wird unterschieden zwischen in Wasser auslaugbarem Monomer und dem Monomeranteil, der nach Wasserlagerung noch im Kunststoff zurückbleibt. Hierbei wirkt der erste Teil auf die Schleimhaut ein, der andere Teil bestimmt die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe.

Die Prüfkörper werden auf 2 Arten analysiert. Ein Teil des Kunststoffes wird in Wasser gelagert und jeden 3. Tag wird die abgegebene Monomermenge quantitativ bestimmt. Diese Probe wird so lange fortgeführt, bis keine meßbare Monomermenge mehr nachzuweisen ist. Mit den angewandten Analysenverfahren, Titration mit KMnO_4 , lassen sich 0,01 mg Monomer noch nachweisen. Der andere Teil des Prüfkörpers wird in Eisessig aufgelöst. Der gesamte Anteil an nicht polymerisiertem Monomer wird hierbei frei. Dieser wird abdestilliert und ebenfalls mit KMnO_4 titriert. Somit erhält man Aufschluß darüber, wie groß der Anteil an Restmonomer ist. Die Subtraktion des Monomeranteils, der in Wasser auslaugbar ist, von dem Gesamtmonomer, ergibt den Anteil, der nach Wasserlagerung noch im Kunststoff verbleibt.

Es wird gezeigt, daß die Monomerabgabe an Wasser in den ersten 10 Tagen am höchsten ist. Dann fällt die Abgabe steil ab.

Alle Prüfkörper zeigen eine nicht geradlinige, abfallende Monomerabgabe. Am 72. Tag der Versuchsreihe kann bei keinem der untersuchten Kunststoffe mehr Monomerabgabe festgestellt werden.

Die Monomerabgabe an Wasser beträgt im Mittel bei PVS-H 0,035 Gew. %, bei KULZER 6271 0,056 Gew. %, bei PALADUR 0,33 Gew. % und bei PALADON 65 0,044 Gew. %. Der Gesamt-

monomergehalt beläuft sich für PVS-H auf 0,30 Gew. %, für KULZER 6271 auf 0,71 Gew. %, für PALADUR auf 5,11 Gew. % und für PALADON 65 auf 0,58 Gew. %. Hierbei ist jeweils der Mittelwert der untersuchten Prüfkörper gemeint.

Der Gesamtmonomergehalt, sowie der an Wasser abgegebene Teil, liegen beim Warmplast PALADON 65 und bei den Spritzgußkunststoffen PVS-H und KULZER 6271 in der gleichen Größenordnung. Erwartungsgemäß ist der Gehalt und die Abgabe von Monomer bei dem Kaltplast PALADUR etwa 10 mal höher.

Die Vermutung, daß der Monomergehalt bei den Spritzgußkunststoffen durch die teilweise Depolymerisierung beim Erwärmen ansteigt und dadurch höhere Werte als beim Warmplast PALADON 65 erreicht, kann nicht bestätigt werden.

Die toxische Wirkung des Monomers auf die Schleimhaut erscheint unwahrscheinlich, da die angestellt Überschlagsrechnung ergibt, daß während der ersten 60 Tage im Mittel nur 7×10^{-5} g Monomer pro Tag auf einem cm^2 Gaumenschleimhaut einwirken.

Die Ergebnisse der Analysen sind zur kurzen Orientierung in den Schaubildern 12 - 14 zusammengefaßt (S. 42 - 44). Diese graphischen Übersichten umfassen den Gesamtgehalt an Monomer, die Monomerabgabe während der Wasserlagerung und den danach verbleibenden Residualmonomergehalt. Diese Schaubilder sind nach den Tabellen 10, 4 und 5 angefertigt.

TABELLE 2

Mittelwert und Standardabweichung der Prüfkörper 1-5 der nach Methode I untersuchten Proben
(Monomerabgabe an Wasser in Gew. %)

Tage	PVS-H			PALADUR			PALADON 65			KULZER 6271		
	Mittel- wert	Standart- abw.		Mittel- wert	Standart- abw.		Mittel- wert	Standart- abw.		Mittel- wert	Standart- abw.	
3	0,00646	0,00094		0,14080	0,01675		0,00624	0,00202		0,01478	0,00891	
6	0,00579	0,00093		0,03978	0,00401		0,00824	0,00242		0,00919	0,00192	
9	0,00445	0,00078		0,02426	0,00091		0,00691	0,00165		0,00580	0,00229	
12	0,00334	0,00078		0,02210	0,00116		0,00468	0,00122		0,00468	0,00199	
15	0,00198	0,00054		0,01648	0,00180		0,00334	0,00136		0,00240	0,00150	
18	0,00100	0,00000		0,01172	0,00122		0,00490	0,00169		0,00104	0,00078	
21	0,00100	0,00000		0,02570	0,03550		0,00309	0,00168		0,00196	0,00098	
24	0,00169	0,00154		0,00691	0,00050		0,00171	0,00105		0,00176	0,00128	
27	0,00124	0,00054		0,00535	0,00183		0,00124	0,00054		0,00129	0,00094	
30	0,00100	0,00000		0,00490	0,00169		0,00100	0,00000		0,00080	0,00044	
33	0,00173	0,00067		0,00309	0,00186		0,00100	0,00000		0,00196	0,00098	
36	0,00169	0,00154		0,00443	0,00227		0,00080	0,00044		0,00334	0,00111	
39	0,00100	0,00000		0,00445	0,00078		0,00060	0,00054		0,00378	0,00060	
42	0,00084	0,00093		0,00423	0,00050		0,00020	0,00044		0,0064	0,00098	
45	0,00020	0,00094		0,00309	0,00126		0,00020	0,00044		0,00109	0,00111	
48	0,00080	0,00044		0,00356	0,00092		0,00000	0,00000		0,00080	0,00044	
51	0,00106	0,00136		0,00200	0,00121		0,00000	0,00000		0,00060	0,00044	
54	0,00020	0,00044		0,00200	0,00121		0,00000	0,00000		0,00060	0,00054	
57	0,00000	0,00000		0,00178	0,00099		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	
60	0,00000	0,00000		0,00176	0,00128		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	
63	0,00000	0,00000		0,00129	0,00094		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	
66				0,00084	0,00092		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	
69				0,00040	0,00054		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	
72				0,00000	0,00000		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	
75				0,00000	0,00000		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	
78				0,00000	0,00000		0,00000	0,00000		0,00000	0,00000	

TABELLE 4

Monomerabgabe während des Untersuchungszeitraumes = Summe der an Wasser abgegebenen Monomeranteile in Gew. %

	P r ü f k ö r p e r					Mittelwert	Standardabweichung
	1	2	3	4	5		
PVS-H	0,04602	0,03707	0,03228	0,03564	0,02659	0,0355	0,00712
KULZER 6271	0,05060	0,08808	0,04055	0,04492	0,05866	0,0565	0,0188
PALADUR	0,34329	0,38931	0,32451	0,28324	0,31467	0,3310	0,3918
PALADON 65	0,05143	0,03958	0,05159	0,04759	0,03074	0,0441	0,00895

- 31 -

TABELLE 5

Monomergehalt, Methode II in Gew. %
(Gesamt-MM)

	P r ü f k ö r p e r					Mittelwert	Standardabweichung
	1	2	3	4	5		
PVS-H	0,356	0,329	0,288	0,264	0,296	0,3066	0,0361
KULZER 6271	0,255	0,200	0,209	0,045	0,570	0,2118	0,2452
PALADUR	0,655	0,650	0,780	0,220	0,740	0,5160	0,2508
PALADON 65	0,000	0,000	0,540	0,236	0,000	0,2500	0,06620

TABELLE 6

PVS-H: Einzelergebnisse in Gew. %, Methode I:
Monomerabgabe an Wasser

Tage	Prüf- körper 1	Prüf- körper 2	Prüf- körper 3	Prüf- körper 4	Prüf- körper 5
3	0,00782	0,00556	0,00669	0,00669	0,00556
6	0,00669	0,00556	0,00556	0,00669	0,00446
9	0,00556	0,00446	0,00446	0,00446	0,00334
12	0,00446	0,00334	0,00334	0,00334	0,00223
15	0,00223	0,00223	0,00223	0,00223	0,00100
18	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
21	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
24	0,00446	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
27	0,00223	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
30	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
33	0,00223	0,00223	0,00100	0,00223	0,00100
36	0,00100	0,00446	0,00100	0,00100	0,00100
39	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
42	0,00000	0,00223	0,00000	0,00100	0,00100
45	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00100
48	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100	0,00000
51	0,00334	0,00000	0,00100	0,00100	0,00000
54	0,00100	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
57	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
60	0,00000		0,00000	0,00000	
63	0,00000				

TABELLE 7

PALADON 65: Einzelergebnisse in Gew. %, Methode I:
Monomerabgabe an Wasser

Tage	Prüf- körper 1	Prüf- körper 2	Prüf- körper 3	Prüf- körper 4	Prüf- körper 5
3	0,00892	0,00669	0,00669	0,00557	0,00334
6	0,01110	0,00782	0,00892	0,00892	0,00446
9	0,00892	0,00669	0,00669	0,00782	0,00446
12	0,00446	0,00446	0,00669	0,00446	0,00334
15	0,00334	0,00223	0,00557	0,00334	0,00223
18	0,00669	0,00446	0,00669	0,00334	0,00334
21	0,00100	0,00223	0,00334	0,00557	0,00334
24	0,00100	0,00100	0,00100	0,00334	0,00223
27	0,00100	0,00100	0,00100	0,00223	0,00100
30	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
33	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100	0,00100
36	0,00100	0,00100	0,00100	0,00000	0,00100
39	0,00100	0,00000	0,00100	0,00100	0,00000
42	0,00100	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
45	0,00000	0,00000	0,00100	0,00000	0,00000
48	0,00000		0,00000	0,00000	
51	0,00000		0,00000		
54			0,00000		

PALADUR: Einzelergebnisse in Gew. %, Methode I:
Monomerabgabe an Wasser

Tage	Prüf- körper 1	Prüf- körper 2	Prüf- körper 3	Prüf- körper 4	Prüf- körper 5
3	0,16700	0,13400	0,14600	0,12300	0,13400
6	0,03680	0,04140	0,04460	0,03460	0,04150
9	0,02440	0,02340	0,02560	0,02340	0,02450
12	0,02230	0,02020	0,02230	0,02230	0,02340
15	0,01560	0,01450	0,01780	0,01560	0,01890
18	0,01340	0,01010	0,01140	0,01140	0,01230
21	0,01140	0,00892	0,01010	0,00892	0,00892
24	0,00669	0,00669	0,00669	0,00782	0,00669
27	0,00446	0,00669	0,00782	0,00446	0,00334
30	0,00446	0,00669	0,00669	0,00334	0,00334
33	0,00223	0,00446	0,00557	0,00100	0,00223
36	0,00557	0,00669	0,00557	0,00100	0,00334
39	0,00446	0,00557	0,00446	0,00334	0,00446
42	0,00446	0,00446	0,00334	0,00446	0,00446
45	0,00334	0,00334	0,00100	0,00334	0,00446
48	0,00446	0,00446	0,00334	0,00223	0,00334
51	0,00334	0,00000	0,00223	0,00223	0,00223
54	0,00223	0,00223	0,00000	0,00334	0,00223
57	0,00223	0,00223	0,00000	0,00223	0,00223
60	0,00223	0,00100	0,00000	0,00223	0,00334
63	0,00223	0,00100		0,00100	0,00223
66	0,00000	0,00100		0,00100	0,00223
69	0,00000	0,00000		0,00100	0,00100
72	0,00000	0,00000		0,00000	0,00000
75	0,00000	0,00000		0,00000	0,00000
78				0,00000	0,00000

TABELLE 9

KULZER 6271: Einzelergebnisse in Gew. %, Methode I:
Monomerabgabe an Wasser

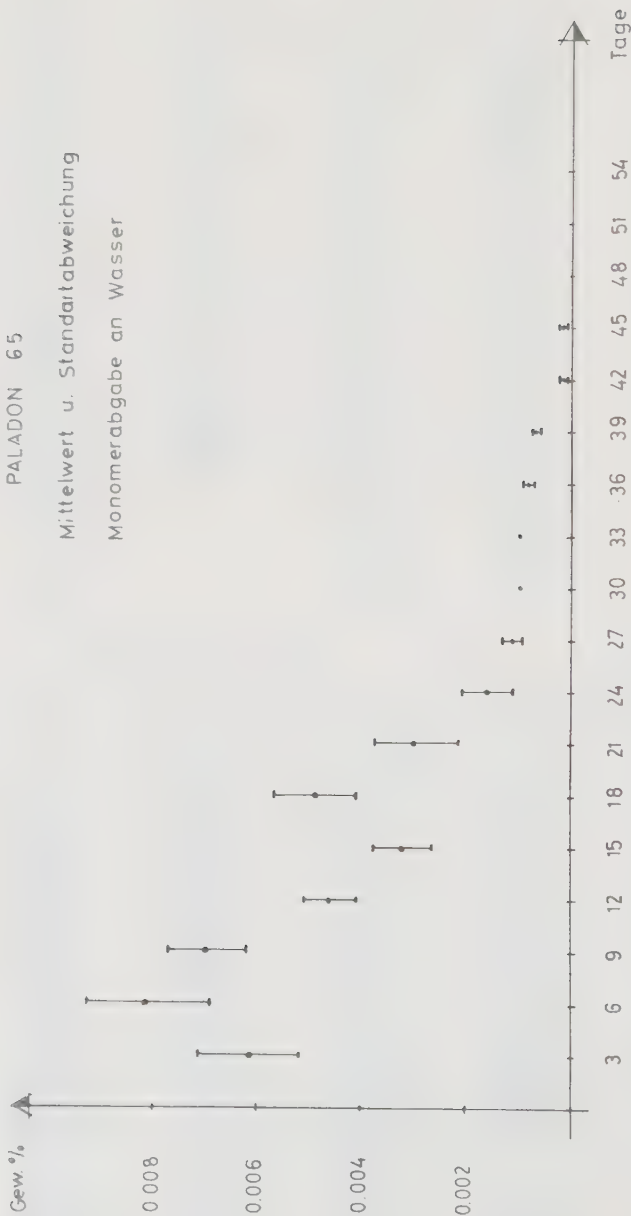
Tage	Prüf- körper 1	Prüf- körper 2	Prüf- körper 3	Prüf- körper 4	Prüf- körper 5
3	0,01450	0,03020	0,00892	0,00892	0,01140
6	0,00782	0,01250	0,00892	0,00782	0,00892
9	0,00334	0,00782	0,00334	0,00669	0,00782
12	0,00334	0,00669	0,00223	0,00446	0,00669
15	0,00100	0,00446	0,00100	0,00223	0,00334
18	0,00100	0,00223	0,00000	0,00100	0,00100
21	0,00223	0,00334	0,00223	0,00100	0,00100
24	0,00000	0,00223	0,00100	0,00223	0,00334
27	0,00000	0,00223	0,00100	0,00100	0,00223
30	0,00100	0,00100	0,00000	0,00100	0,00100
33	0,00334	0,00223	0,00223	0,00100	0,00100
36	0,00446	0,00446	0,00334	0,00223	0,00223
39	0,00334	0,00446	0,00334	0,00334	0,00446
42	0,00000	0,00000	0,00000	0,00100	0,00223
45	0,00223	0,00223	0,00000	0,00000	0,00100
48	0,00100	0,00000	0,00100	0,00100	0,00100
51	0,00100	0,00100	0,00100	0,00000	0,00000
54	0,00100	0,00100	0,00100	0,00000	0,00000
57	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
60	0,00000	0,00000	0,00000		
63	0,00000	0,00000	0,00000		

SCHAUJBILD 4

PALADON 65

Mittelwert u. Standardabweichung

Monomerabgabe an Wasser



Gew. % A

SCHAUBILD 5

PALADUR

Monomerabgabe an Wasser

Mittelwert u. Standortabweichung

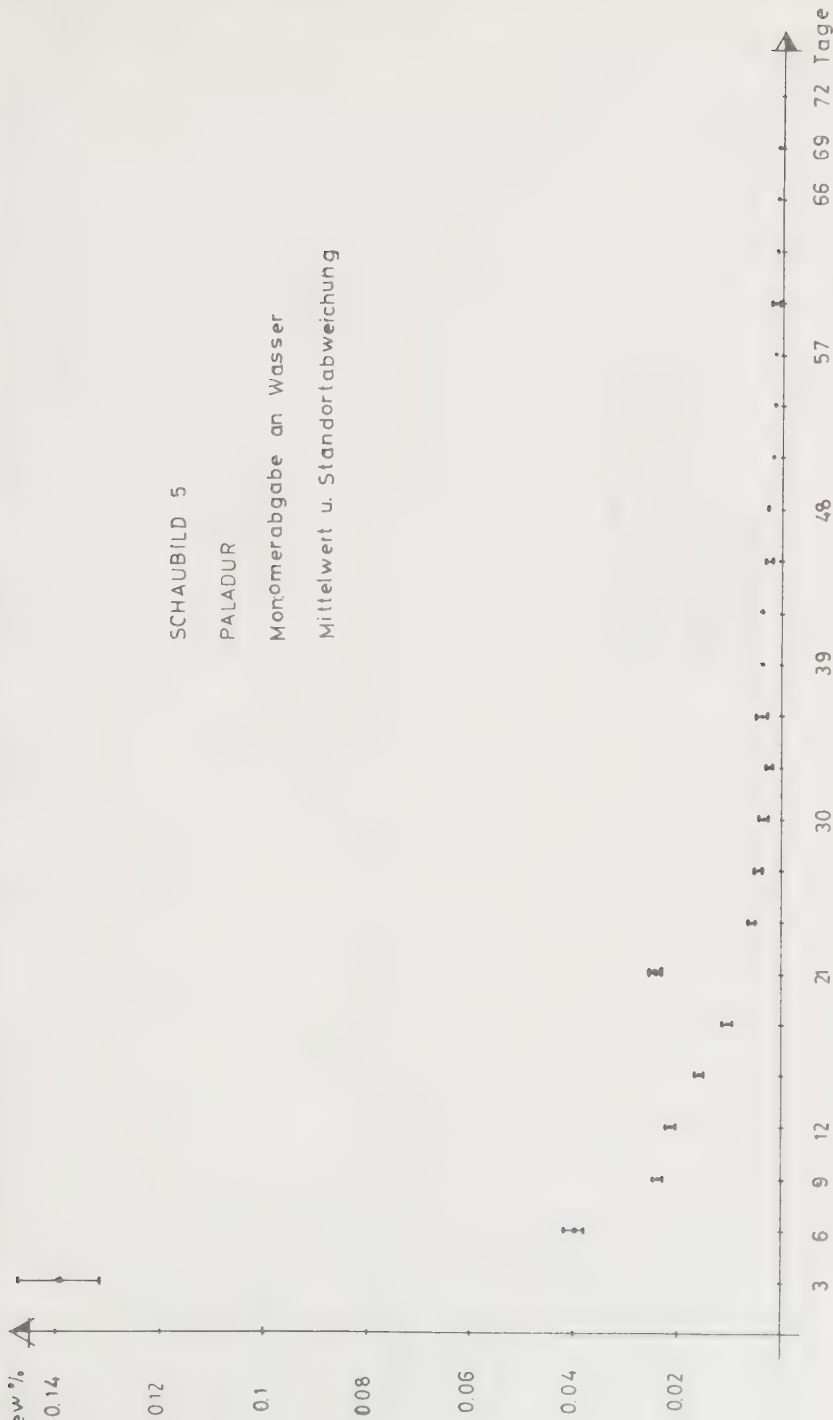


SCHAUBILD 6
 KULZER 6271
 Mittelwert u. Standardabweichung
 Monomerabgabe an Wasser

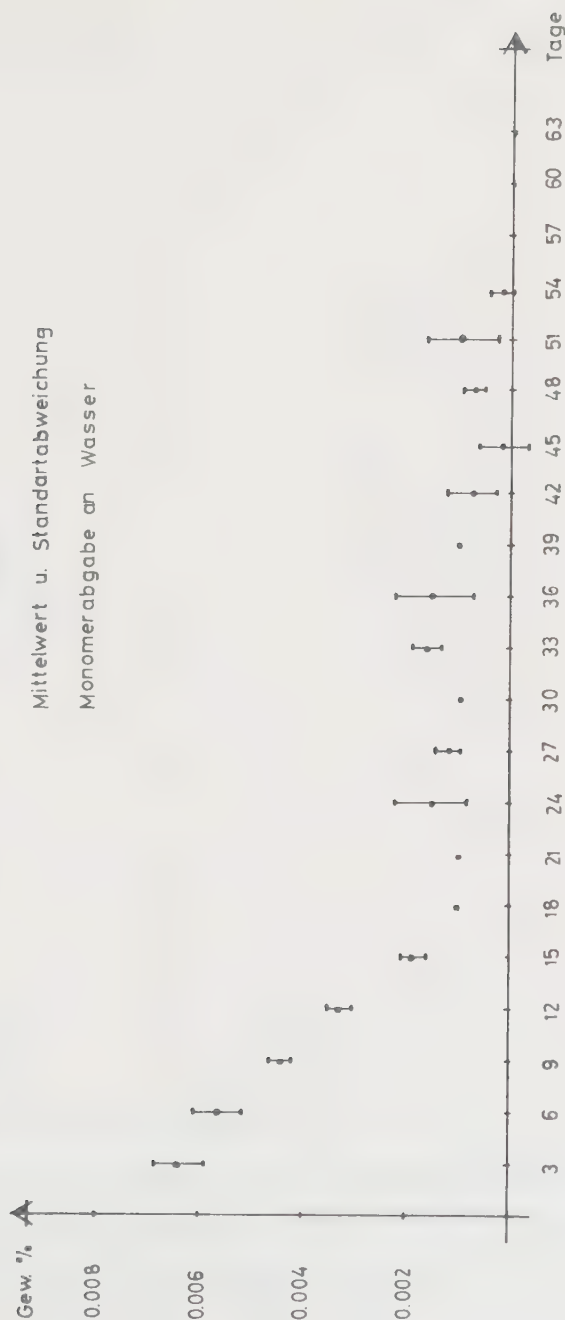


SCHAUBILD 7

PVS - H

Mittelwert u. Standardabweichung

Monomerabgabe an Wasser



Gew. %

A

SCHAUBILD 8

KULZER 6271 Prüfkörper 1

Monomerabgabe an Wasser

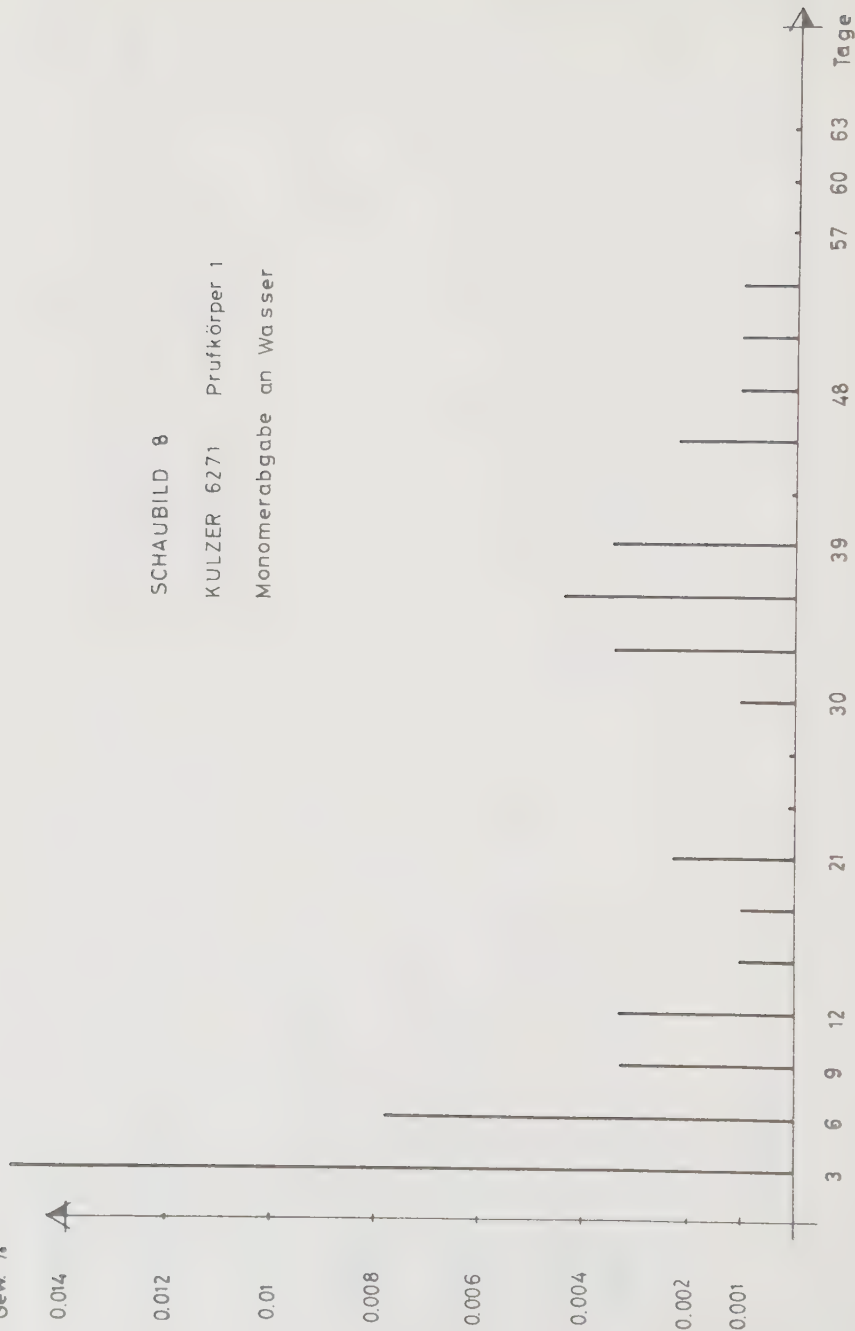


SCHAUBILD 9

PVS - H

Prüfkörper 1

Monomerabgabe an Wasser



SCHAUBILD 10

PALADON 65 Prüfkörper 1
Monomerabgabe an Wasser

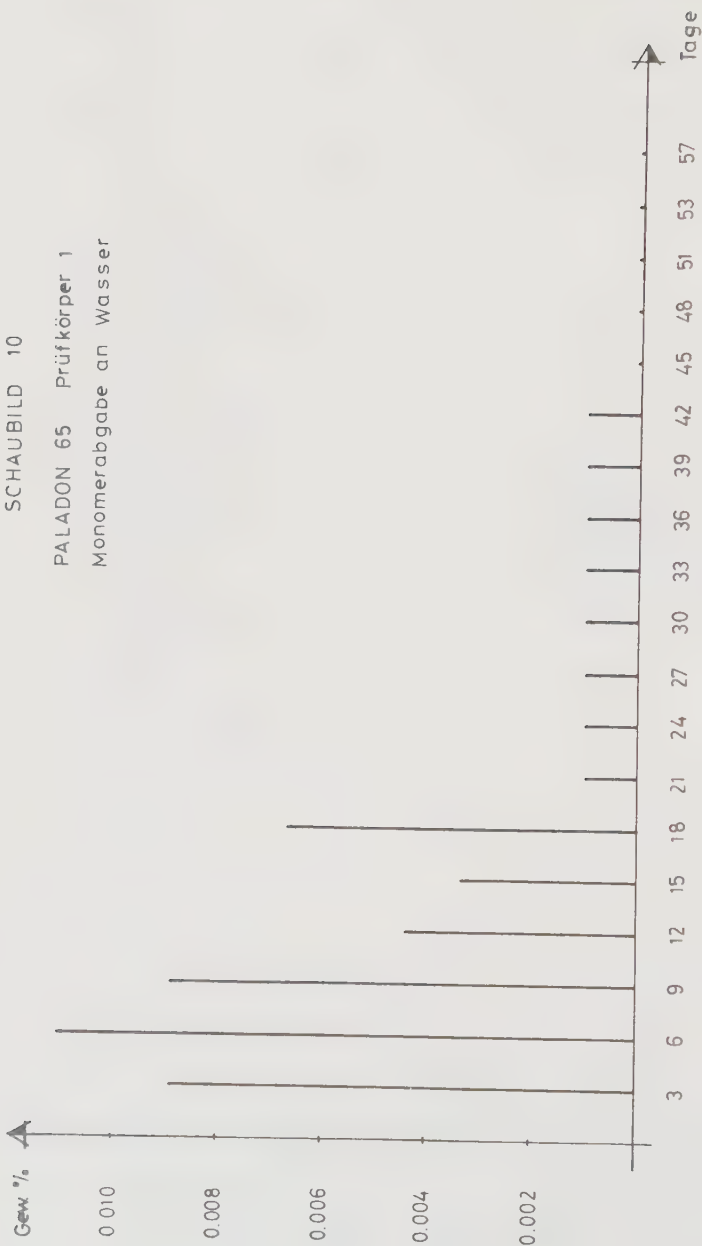




SCHAUBILD 12

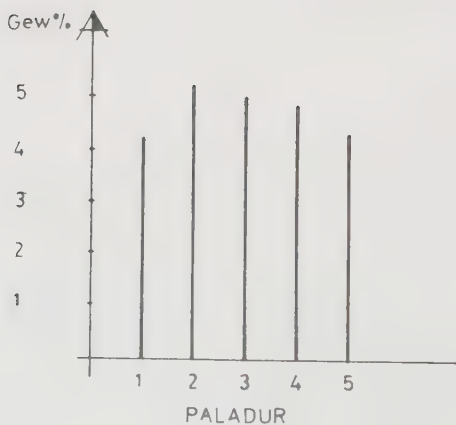
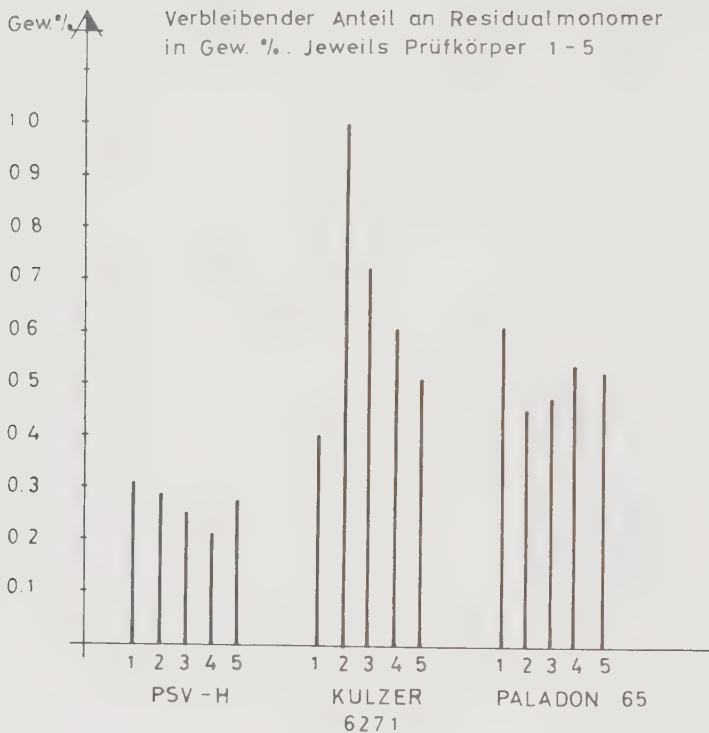


SCHAUBILD 13

Summe der an Wasser abgegebene Monomer -
anteile in Gew. %

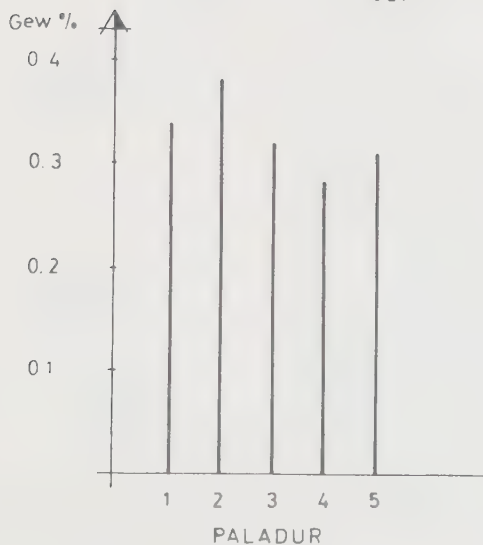
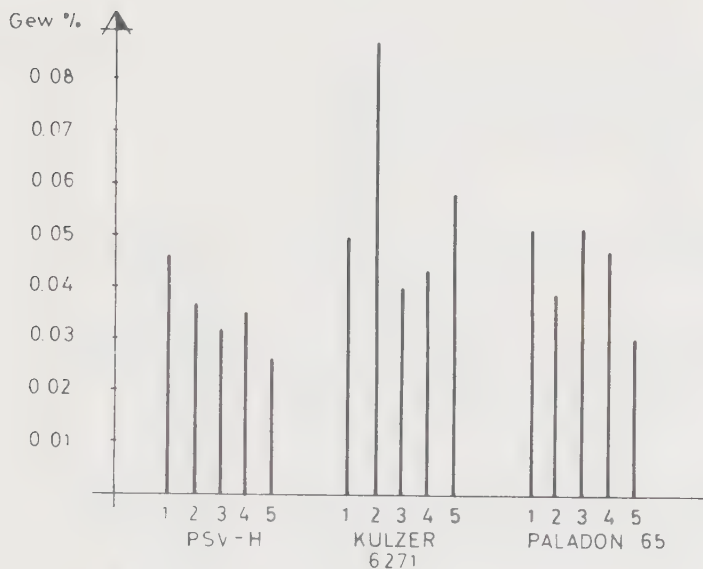
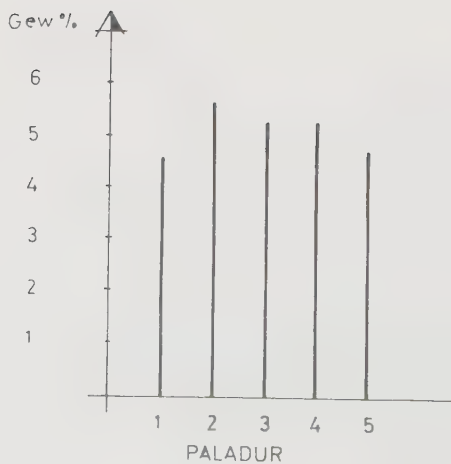
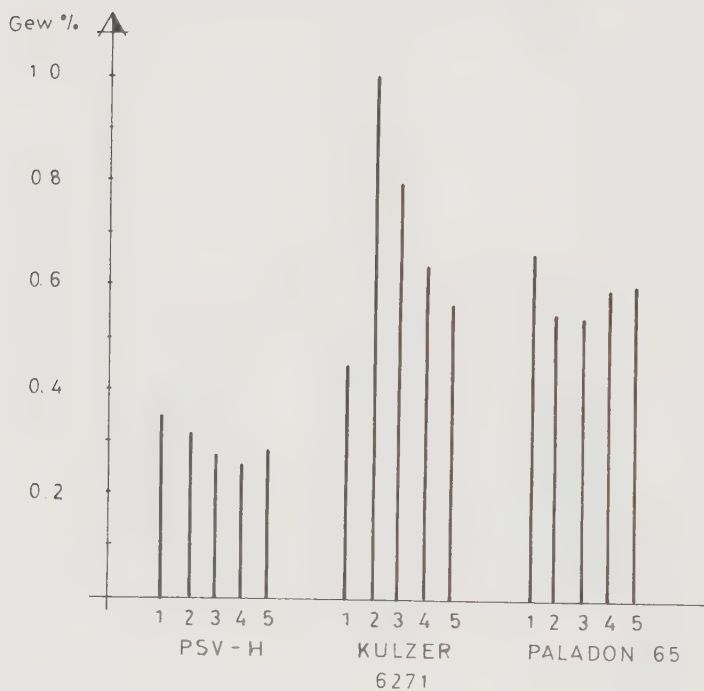


SCHAUBILD 14

Monomergehalt, Methode II in Gew. %
(Gesamt - MM)



H. LITERATURVERZEICHNIS

=====

- (1) AXELSSON, B. und NYQUIST, G. : The leaching and biological effect of the residual monomer of methyl methacrylate.
Odont. Revy 13, 370 (1962)
- (2) BLÜMLER, G. : Vergleichende Untersuchungen über Art und Menge des Restmonomergehaltes bei dem Prothesenwerkstoff Piacryl IM.
Dtsch. Stomat. 15, 651 (1965)
- (3) GEIER, W. : Gibt es eine Palapont-Gingivitis?
Dtsch. zahnärztl. Z. 7, 1311 (1952)
- (4) HATTEMER, A.J. : Über experimentelle Prüfungen der Gewebewirkung von Kunststoffen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 12, 1456 (1957)
- (5) HENKEL, G. : Über die Höhe der Restmonomerabgabe bei verschiedenen Kunststoffen.
Dtsch. Zahn-, Mund-u.Kieferheilk. 35, 377 (1961)
- (6) HENNICKE, A. : Führen vom werkstoffkundlichen Gesichtspunkt aus, chemisch einwandfreie Polymethacrylat-Prothesen zu allergischen Erscheinungen?
Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 648 (1958)
- (7) HETESSY, G. : Die Wirkung von Kunststoffprothesen auf die Schleimhaut.
Zahnärztl. Welt 61, 132 (1960)

- (8) JANKE, G. : Über die Auswirkung von zahnärztlichen Prothesen auf die lebenden Gewebe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 8, 143 (1953)
- (9) JANKE, G. : Die Spritzverfahren zur Herstellung von Kunststoffprothesen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 17, 1057 (1962)
- (10) KRATZENBERG, K. : Residualmonomer in Kunststoffprothesen Wirkung, Nachweis, Beseitigung.
Med. Diss. Düsseldorf 1960
- (11) KUCK, M. : Reizungen der Mundschleimhaut durch Farbzusätze der Prothesenwerkstoffe.
Dtsch. zahnärztl. Z. 11, 678 (1956)
- (12) LANGER, H. : Das Schleimhautbrennen beim Tragen von Akrylatplatten.
Dtsch. zahnärztl. Z. 11, 1321 (1956)
- (13) LANGER, H. : Die erschwerte Inkorporation des totalen Zahnersatzes.
Zahnärztl. Welt 80, 768 (1971)
- (14) MARXKORS, R. : Zum Problem des Gaumenbrennens unter Zahnprothesen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 16, 283 (1962)
- (15) MAZOURI, M. : Die Überdruckpolymerisation.
Med. Diss. Erlangen 1968
- (16) MOHR, H.-J. : Untersuchungen über die Ursache akuter Mundschleimhautläsionen nach Applikation von "Palavit 55" und "Paladon spezial".
Dtsch. zahnärztl. Z. 11, 113 (1957)

- (17) NOGARE, D., : Determination of Methyl Methacrylate
PERKINS, L. R. by Oxidative Titration.
HALE, H.
Analyt. Chem. 24, 512 (1952)
- (18) PASSOW, H. : Überempfindlichkeit gegenüber
Kunststoff.
Zahnärztl. Rdsch. 62, 332 (1953)
- (19) PASSOW, H. : Das Restmonomere.
Zahnärztl. Rdsch. 64, 458 (1955)
- (20) REHÁK, R. : Experimentelle Studien zur Verbesserung
der Qualität der Methacrylatendprodukte.
Dtsch. zahnärztl. Z. 13, 1430 (1958)
- (21) REHBERG, H. J. : Vor- und Nachteile der Naß- und Trocken-
Polymerisation.
Das Dental-Labor 11, 64 (1963)
- (22) REITHER, W. : Die Bedeutung endogener Faktoren für die
Entstehung von Prothesenstomatopathien.
Dtsch. zahnärztl. Z. 16, 109 (1961)
- (23) REITHER, W. : Die Auswirkungen der Prothese auf die
Mundschleimhaut.
Dtsch. Zahnärztebl. 21, 120 (1967)
- (24) REITHER, W. : Die Prothesenstomatopathie - ein poly-
äthiologisches Krankheitsbild.
Dtsch. zahnärztl. Z. 23, 851 (1968)
- (25) RITZE, H. : Über die Einwirkung von Prothesen-
RAUTMANN, H.D.W. materialien auf die Mundschleimhaut und
BERGER, U. ihre Flora.
Zahnärztl. Rdsch. 62, 531 (1953)

- (26) SMITH, D.C. : Residual methyl methacrylate in
BAINS, M.E.D. denture base and its relation to
denture sore mouth.
Brit. Dent. J. 98, 55 (1955)
- (27) SMITH, D.C. : The detection and astimation of resi-
BAINS, M.E.D. dual monomer in polymethyl methacrylate.
J. dent. Res. 35, 16 (1956)
- (28) STAFFORD, G.D. : Some studies of the properties of
SMITH, D.C. denture base polymers.
Brit. Dent. J. 125, 337 (1968)
- (29) STAFFORD, G.D. : Further studies in the properties of
SMITH, D.C. denture base polymers.
Brit. Dent. J. 125, 529 (1968)
- (30) STEUER, D. : Ein Beitrag zur Frage der Residual-
monomere in Kunststoffprothesen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 8, 816 (1954)
- (31) WANNENMACHER, E. : Die Prothese als schädigender Faktor
durch Reizwirkung auf die Schleimhaut.
Dtsch. zahnärztl. Z. 9, H. 12, 89 (1954)
- (32) ZACHARIAS, P.O. : Die Polymerisation des Paladons und
der Verbleib des Restmonomeren.
Zahnärztl. Praxis 4, H. 24, 9 (1953)

LEBENS LAUF

=====

Ich wurde am 6. März 1944 in Valburg /Holland, als Sohn des Reg. Ob. Insp. Emil Schlamp und dessen Ehefrau Margarethe, geb. Schoon, geboren.

In Holland besuchte ich von 1950 bis 1954 Volksschulen in Utrecht und Den Haag. Dann verlegten wir unseren Wohnsitz nach Heidesheim /Rhh., wo ich auch in die Volksschule aufgenommen wurde. Ab Ostern 1955 besuchte ich das Gymnasium am Kurfürstlichen Schloß in Mainz, wo ich 1965 die Reifeprüfung ablegte.

Nach meiner zweijährigen Dienstzeit in der Bundeswehr, die ich als Leutnant d.R. verließ, begann ich im Sommersemester 1967 das Studium der Zahnheilkunde in Mainz. In den Jahren 1968 und 1969 bestand ich die Naturwissenschaftliche Vorprüfung und die Zahnärztliche Vorprüfung.

Am 14. April 1968 heiratete ich die kaufmännische Angestellte Dagmar Schlamp, geb. Striebel.

Im Frühjahr 1972 möchte ich die Zahnärztliche Prüfung ablegen.

